Aus dem chemischen Institut der Universität
Breslau.

Ueber die Einwirkung von Anisaldehyd auf Chinaldin, α-Picolin und Aldehydcollidin.

Inaugural-Dissertation,

welche,

nebst den beigefügten Thesen,

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Donnerstag, den 3. Juli 1902, 12½ Uhr mittags

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Oswald Bialon.

Opponenten:

Herr Drd. phil. **Reinhold Knick,**

Herr cand. chem. **Georg Klose.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Dem Andenken meines Vaters,
meiner lieben Mutter
und meiner lieben Hildegard.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1901 und im Wintersemester 1901/02 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung und freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch seinen Assistenten, den Herren Privatdocenten

Dr. W. Herz

und

Dr. M. Scholtz

danke ich aufs beste für die Bereitwilligkeit, mit der sie meine Arbeiten gefördert haben.

Wie sich an die Chemie des Benzols die Verbindungen des Naphtalins anschliessen, so reiht sich an die Gruppe des Pyridins das Chinolin und seine Derivate an. Die Chemie des Napthalins hat naturgemäss nicht die grosse praktische und theoretische Bedeutung gewinnen können wie die des Benzols, und ebenso steht auch das Chinolin in der Wichtigkeit seiner Derivate hinter dem Pyridin zurück. Die unermüdliche Arbeit der letzten Jahrzehnte hat aber doch so viele interessante Beziehungen vom Chinolin zu anderen Teilen der organischen Chemie kennen gelehrt und die Ableitung mancher wichtiger Verbindungen vom Chinolin dargethan, so dass heute auch diese Gruppe zu einem grossen Kapitel der organischen Chemie geworden ist.

Das Chinolin wurde zuerst von Runge[1]) 1834 beobachtet, der im Steinkohlentheer 6 verschiedene Körper auffand, die er als Kyanol, Leukol, Pyrrol, Karbolsäure, Rosolsäure und Brunolsäure bezeichnete. Die von ihm „Leukol“ genannte Verbindung ist unser Chinolin, dessen Name von Gerhardt herstammt, der 1842 aus Chinin eine Base gewann, die, wie sich später zeigte, mit dem Leukol identisch war und deren Bezeichnung Chinoïlin (später Chinolin) den Runge'schen Namen fast völlig verdrängt hat.

---

[1]) Pogg. Ann. 31, 65 u. 213. 32, 308 u. 328.

Als nämlich Gerhardt[1]) bei seinen Untersuchungen über organische Basen Chinin, Kali und Wasser in einer Retorte zum Sieden erhitzte, ging mit Wasserdämpfen ein gelbliches Oel von eigentümlichem Geruch über, das alkalisch reagierte. Auf Grund der Analyse des Platinsalzes stellte er für die Base die Formel $C_{18}H_{22}N_2O_2$ auf, indem er annahm, dass das Chinin mit dem Kali und Wasser unter Verlust von $2CO_2$ in Chinolin übergehe. Er formulierte diesen Vorgang damals folgendermassen:

$$C_{38}H_{44}N_4O_4 + 4H_2O = 2C_{18}H_{22}N_2O_2 + 2CO_2.$$

Indessen betrachtete er diese Formel noch nicht als eine endgültige.

Als er Cinchonin und Strychnin ebenso behandelte, glaubte er dieselbe Base wiedergewonnen zu haben[2]) und änderte, als die Analyse keinen Sauerstoffgehalt ergab, die Formel des Chinolins in $C_{38}H_{40}N_4$ um.

Bromeis[3]) führte weitere Untersuchungen über das Chinolin und seine Salze aus, und auf Grund seiner und Gerhardts Analysen stellte Laurent[4]) die richtige Formel C_9H_7N auf.

Das Verdienst, die Identität dieser Gerhardt'schen Verbindung mit der vorher erwähnten Runge'schen Base festgestellt zu haben, gebührt A. W. v. Hofmann, der die beiden Basen Kyanol und Leukol eingehender untersuchte[5]), wobei er fand, dass das Leukol einen dem Gerhardt'schen

---

[1]) Ann. 42, 310.
[2]) Ann. 44, 279.
[3]) Ann. 52, 130.
[4]) Ann. 62, 101.
[5]) Ann. 47, 37; 53, 427.

Chinolin auffallend ähnlichen Geruch besass, und dass die prozentuale Zusammensetzung beider Körper keinen grossen Unterschied zeigte.

In seiner Annahme wurde er jedoch irrig gemacht durch das Verhalten beider Verbindungen Chromsäure gegenüber. Das Chinolin gab mit Chromsäurelösung einen schön krystallisierten orangegelben Niederschlag, während sich das Leukol zu einem schwarzen, harzartigen Oele oxydierte. Spätere Untersuchungen von Hofmann[1]) haben indessen jeden Zweifel an der Identität des Leukols und Chinolins beseitigt, indem das vollkommen gereinigte Leukol mit Chromsäure denselben orangegelben Niederschlag ergab, den Gerhardt als charakteristisch für das Chinolin bezeichnet hatte.

Mit Unrecht setzte nur kurze Zeit nachher Williams[2]) die durch Hofmann bereits sichergestellte Identität beider Basen wieder in Zweifel, und zwar deswegen, weil er zu finden meinte, dass Chinolin aus Cinchonin mit Jodamyl und Kalilauge behandelt die Fähigkeit habe, einen blauen Farbstoff, das Cyanin, zu bilden, während das Chinolin aus dem Steinkohlentheer diese Reaktion nicht zeigte. Hierin glaubte er einen charakteristischen Unterschied zwischen beiden Basen gefunden zu haben und nahm an, dass das Gerhardt'sche Chinolin und das Runge'sche Leukol zu trennen seien. Bei diesen Untersuchungen erkannte er übrigens auch zuerst die tertiäre Natur der Base.

Seine Ansicht ist aber vollständig widerlegt worden durch die Untersuchungen von Spalteholz[3]), welcher nach-

---

[1]) Ann. 53, 427.

[2]) R. Soc. Edinb. Trans. 31. III 377 und Jahresber. 1856, 532.

[3]) Ber. 16, 1847.

wies, dass das Cyanin nur dann entsteht, wenn man ein Gemenge von Chinolin und Lepidin anwendet. Bei dem aus Cinchonin (nach Gerhardt) dargestellten Chinolin ist dies stets der Fall, weil dasselbe immer etwas Lepidin enthält.

Auch Hofmann[1]) wies nach, dass das Cyanin ein Gemisch der Jodverbindungen von Chinolin- und Lepidin-Derivaten darstellt.

Auf anderem Wege glaubten später Liebig und Wöhler[2]) zum Chinolin gelangen zu können. Als sie die Einwirkung der Cyansäure auf Aldehyd untersuchten, erhielten sie eine neue Säure, die sie Trigensäure nannten. Bei der trockenen Destillation derselben ging ein Oel über, welches in der Vorlage zu einer gelblichen Masse erstarrte, die nach Chinolin roch und alkalisch reagierte. Die erstarrte Masse wurde mit verdünnter Kalilauge destilliert, wobei mit den Wasserdämpfen ein weisses Oel überging, welches sie für Chinolin hielten. Dasselbe glaubten sie auch beim Erhitzen von Thialdin mit Kalkhydrat erhalten zu haben; beide Basen wurden aber von ihnen nicht weiter untersucht. Nach späteren Untersuchungen von Ador und Baeyer[3]) scheinen sie aber Collidin unter den Händen gehabt zu haben.

Ueber die Konstitution des Chinolins hat Körner zuerst eine bestimmte Ansicht ausgesprochen. Nach dieser ist dasselbe als Abkömmling des Benzols oder des Pyridins aufzufassen, und zwar sollte im Chinolin ein Pyridinkern mit einem Benzolkern derartig verbunden sein, dass zwei benach-

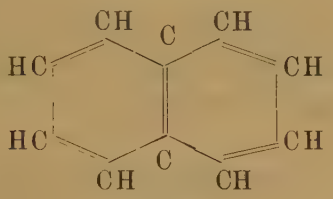
---

[1]) Jahresber. 1862, 351.

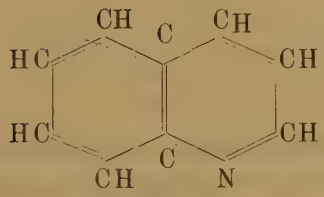
[2]) Ann. 59, 291.

[3]) Ann. 155, 295.

barte Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Seine Konstitution entspräche also einem Naphtalin, in welchem eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist:



Naphtalin



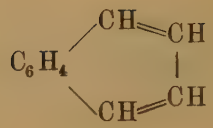
Chinolin.

Diese Hypothese gewann an Wahrscheinlichkeit durch die Synthese aus Allylanilin, welche derjenigen des Naphtalins aus Phenylbutylen analog ist. Die Bildung des Naphtalins aus Phenylbutylen vollzieht sich nach Aronheim[1]) dadurch, dass das Bromid des Phenylbutylens über schwach rotglühenden Aetzkalk geleitet wird, wobei folgende Umsetzung eintritt:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr.\ CH_2Br - 2HBr - H_2 = C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH$$

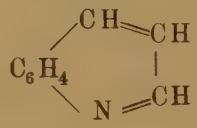
oder:

[1]) Ber. 6, 67.

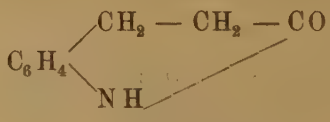


Analog dieser Synthese stellte Königs[1]) Chinolin aus Allylanilin dar, indem er dieses über Bleioxyd leitete, das zur schwachen Rotglut erhitzt war:

$$C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 - 4H =$$



Die wesentlichste Stütze aber wurde dieser Konstitutionsformel zu teil durch die Synthese, welche Baeyer[2]) vom Hydrocarbostyril, dem Lactam der Orthoamidozimmtsäure, ausgehend ausführte. Derselbe erhitzte Hydrocarbostyril mit Phosphorpentachlorid einige Minuten auf dem Oelbade, destillierte das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf und beobachtete das Uebergehen eines Oeles, das sofort in der Vorlage erstarrte. Es war Dichlorchinolin entstanden, aus dem durch Reduktion reines Chinolin dargestellt wurde.

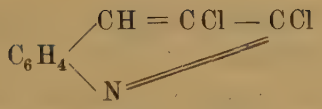


Hydrocarbostyril

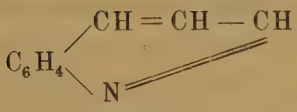
---

[1]) Ber. 12, 453.

[2]) Ber. 12, 1320.



Dichlorchinolin.



Chinolin

Die Analogie des Chinolins mit dem Naphtalin, die durch die Körner'sche Formulierung zum Ausdruck kommt, lässt sich auch durch die Oxydationsprodukte beider Stoffe weiterführen. Oxydiert man nämlich Chinolin unter gewissen Bedingungen, so entsteht unter Sprengung des Benzolkerns eine Pyridindicarbonsäure, während das Naphtalin unter gleichen Bedingungen ebenfalls unter Aufsprengung eines Benzolkerns Phtalsäure liefert.

Körners Schreibweise giebt auch ein gutes Bild von den Isomerieverhältnissen der Chinolinderivate. In der Chinolinformel ist kein Wasserstoffatom dem andern gleichwertig, und dementsprechend müssen auch 7 Monosubstitutionsderivate möglich sein. In der That ist es auch gelungen, 7 Monocarbonsäuren des Chinolins darzustellen.

Als eine der wichtigsten Stützen unserer Anschauungen über die Konstitution des Chinolins ist, wie oben erwähnt wurde, die Baeyer'sche Synthese aus Hydrocarbostyril anzusehen. Diese Synthese hat aber heute für die Darstellung des Chinolins nur noch einen historischen Wert, da es zahlreiche andere und bessere Methoden für die Gewinnung

der Base giebt. Von den wichtigsten Synthesen seien hier die folgenden beschrieben.

Der vorhin erwähnten Synthese aus Allylanilin, die sehr schlechte Ausbeuten ergab, stellte Königs[1]) bald eine zweite an die Seite, indem er vom Acroleïnanilin ausging und dieses der trockenen Destillation unterwarf, wobei Chinolin gebildet wurde. Da aber auch diese Methode sehr schlechte Ausbeuten lieferte, suchte er nach einer Verbesserung derselben, und er fand, dass die Ausbeute wesentlich gesteigert wurde, wenn er nicht fertiges Acroleïnanilin anwendete, sondern ein Gemisch von Anilin, conc. Schwefelsäure und Glycerin auf 180—190° erhitzte. Aus Glycerin und Schwefelsäure entsteht Acroleïn, das auf das im Reaktionsgemisch vorhandene Anilin einwirken kann.

Die berühmteste Synthese hat Skraup[2]) ausgeführt. Graebe[3]) kam bei bei der Untersuchung des Alizarinblaus zu dem Resultate, dass dieser Farbstoff die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ habe, und wahrscheinlich ein dihydroxyliertes Chinon des Anthrachinolins sei; seine Entstehung aus Nitroalizarin und Glycerin gehe folgendermassen vor sich:

$$C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2.$$

Von diesen Untersuchungen Graebe's ausgehend erwartete Skraup, dass in analoger Weise Nitrobenzol mit Glycerin unter Wasseraustritt nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3H_2O + O_2$$

---

[1]) Ber. 13, 911.

[2]) M. 1, 317.

[3]) Ber. 12, 1416.

unter Bildung von Chinolin reagieren würde. Da aber der bei der Reaktion freiwerdende Sauerstoff durch Oxydation den Verlauf der Reaktion hätte stören können, so war er bestrebt, diesen Uebelstand durch Zusatz von Anilin zu beseitigen, in der Annahme, dass dieses schon für sich mit Glycerin unter Wasseraustritt und Bildung freien Wasserstoffs Chinolin bilden könnte:

$$C_6H_5NH_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3H_2O + H_2.$$

Der Verlauf der Reaktion rechtfertigte auch diese Annahme. Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure liefern beim Erhitzen Chinolin, allerdings in sehr geringer Menge. Reichlicher entsteht es bei der Einwirkung von Anilin, Glycerin und Schwefelsäure. Die beste Ausbeute erhielt Skraup jedoch bei der gleichzeitigen Anwendung von Anilin und Nitrobenzol, indem der freiwerdende Sauerstoff zum Teil durch den gebildeten Wasserstoff (siehe die obigen Gleichungen) reduziert wird.

Auch durch 3stündiges Erhitzen von Metanitrobenzoesäure, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure erhielten Schlosser und Skraup[1]) reichliche Mengen von Chinolin.

Von denselben Gesichtspunkten ausgehend kamen Lellmann und Lippert[2]) zu einer ähnlichen Synthese. Wie oben ausgeführt liefern sowohl Anilin wie Nitrobenzol beim Behandeln mit Glycerin und Schwefelsäure Chinolin, wobei im ersten Falle eine Oxydation, im zweiten eine Reduktion stattfindet. Es lag deshalb die Vermutung nahe, dass auch das zwischen Anilin und Nitrobenzol stehende Azobenzol mit

---

[1]) M. 2, 535.

[2]) Ber. 24, 2623.

Acroleïn sich zu Chinolin umsetzen werde, da in diesem Falle weder eine Oxydation noch eine Reduktion stattzufinden hat:

$$C_{12}H_{10}N_2 + 2C_3H_4O = 2C_9H_7N + 2H_2O.$$

Sie liessen daher Azobenzol auf Acroleïn einwirken und konnten mit Sicherheit die Bildung von Chinolin nachweisen. Dasselbe erhielten sie auch, als sie Amidoazobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzten; als Nebenprodukt entstand dabei Phenanthrolin. Die Einwirkung des Amidoazobenzols auf Acroleïn, das aus Glycerin und Schwefelsäure entstanden war, hatte also folgenden Verlauf:

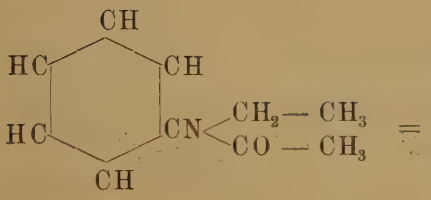
$$NH_2C_6H_4N_2C_6H_5 + 3C_3H_4O =$$
$$C_9H_7N + C_{12}H_8N_2 + 3H_2O + H_2$$

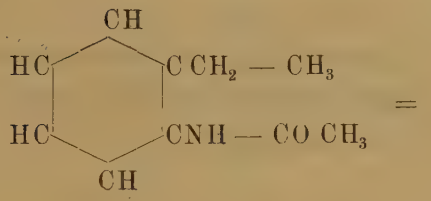
Die Ausbeute war jedoch in beiden Fällen sehr gering.

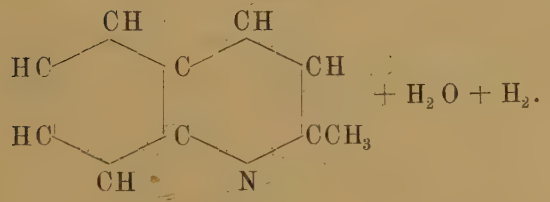
Auf anderem Wege gelangten Pictet und Bunzl[1]) zum Chinolin. Als sie Aethylacetanilid mit Chlorzink längere Zeit auf 220° erhitzten, wurde der grösste Teil des Aethylacetanilids in Chinaldin übergeführt; daneben entstand in kleinen Mengen p-Amidoaethylbenzol. Der Verlauf dieser Reaktion wurde in der Weise zu erklären versucht, dass zuerst eine Wanderung der Aethylgruppe in das Benzol stattfindet, wobei Ortho- und Paraacetamidoäthylbenzol entstehen. Ersteres kondensiert sich sofort unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff zu Chinaldin, während die Paraverbindung durch das gebildete Wasser verseift wird:

---

[1]) Ber. 22, 1847.







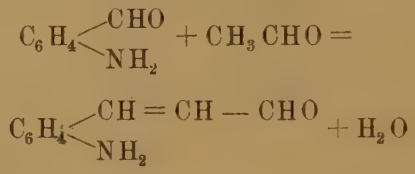
Im Anschluss an diese Untersuchungen unterwarfen Pictet und Fert[1]) das Methylacetanilid derselben Reaktion nur steigerten sie hierbei die Temperatur auf 290°. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, lösten sie die feste Schmelze in Salzsäure und zogen die Base aus der alkalisch gemachten Lösung mit Aether aus. Nach dem Abdampfen desselben hinterblieb ein Oel, welches sich durch fraktionierte Destillation in 3 Hauptfraktionen trennen liess. Die mittlere von 235—240° siedende Fraktion bestand aus Chinolin, das durch mehrfaches Umkrystallisieren seines Pikrates

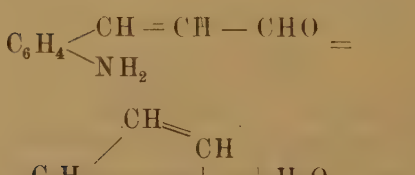
---

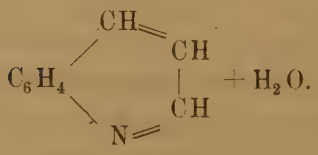
[1]) Ber. 23, 1903.

gereinigt und nach Abscheiden aus demselben bei 237° siedend erhalten wurde.

Der früher erwähnten Baeyer'schen Synthese verwandt ist eine Methode von Friedländer[1]). Beim Zusatz von etwas Acetaldehyd und einem Tropfen Natronlauge zu einer Lösung von Orthoamidobenzaldehyd wurde Chinolin erhalten. Der Vorgang ist hierbei offenbar so zu deuten, dass sich zunächst aus Acetaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge Orthoamidozimmtaldehyd bildet, der dann unter Abspaltung von Wasser in Chinolin übergeht:





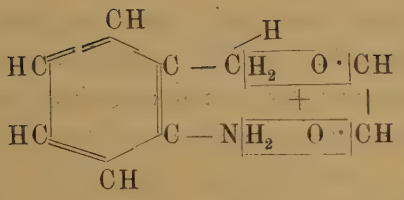


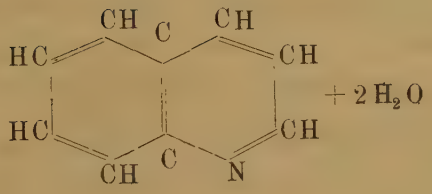
Eine weitere sehr einfache Synthese des Chinolins verdanken wir Kulisch[2]), der o-Toluidin mit Glyoxal kondensierte. Der Vorgang der Reaktion, die nur auf Wasserabspaltung beruht, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

---

[1]) Ber. 15, 2574.

[2]) M. 15, 276.





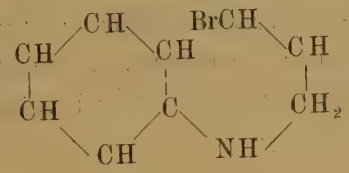
Endlich gelangte noch Lespieau[1]) zu einer weiteren Synthese des Chinolins bei seinen Untersuchungen über Epibromhydrine. Lässt man auf β-Epidibromhydrin

$$CHBr = CH - CH_2Br$$

Anilin einwirken, so entsteht:

$$C_6H_5NH - CH_2 - CH = CHBr.$$

Schreibt man diese Verbindung:



so ist ersichtlich, dass beim Erwärmen unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure Chinolin entsteht.

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 11, 232.

Zum Schluss seien noch einige Bildungen von Chinolin aus seinen Derivaten angeführt, welche zeigen, dass ähnlich wie das Benzol und das Pyridin auch das Chinolin aus seinen Derivaten leicht hergestellt werden kann, was den festen Zusammenhang der Atomgruppierung des Chinolins erweist.

So erhielt Königs[1]) Chinolin bei der trocknen Destillation von Cinchoninsäure mit der 2 bis 3fachen Menge gebrannten Kalkes:

$$C_9H_6NCOOH - CO_2 = C_9H_7N.$$

Desgleichen stellte Böttinger[2]) Chinolin dar, indem er ein Gemisch von salzsaurer Aniluvitoninsäure mit Natronkalk trocken destillierte.

Hierher gehört auch die anfangs erwähnte Bildung des Chinolins aus Chinin und verwandten Alkaloïden mit Kali, die von Gerhardt ausgeführt wurde, und die Verbesserung dieser Herstellungsweise durch Wischnegradsky[3]), der Cinchonin mit Kupferoxyd und Kali zerlegte.

In der Natur findet sich das Chinolin vor als Destillationsproduct im Steinkohlentheer, wo es Runge[4]) 1834 entdeckte. Die Identität seiner als Leukol bezeichneten Base mit dem Chinolin wurde, wie schon oben erwähnt, von Hofmann festgestellt. Das analoge Vorkommen im Braunkohlentheer wurde von Doebner[5]) aufgefunden. Schliesslich wurde Chinolin auch von Goldschmidt und Schmidt[6]) in dem

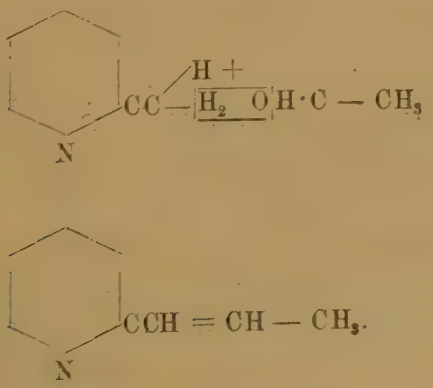
---

[1]) Ber. 12, 98.
[2]) Ber. 13, 2165.
[3]) Ber. 13, 2318.
[4]) Pogg. Ann. 31. 65, 213.
[5]) Ber. 28, 107.
[6]) M. 2, 1.

sogenannten „Stuppfett“ entdeckt; dasselbe entsteht bei der Gewinnung des Quecksilbers in Idria als Nebenprodukt, und nach ihren Untersuchungen ist es zum grössten Teile aus organischen Verbindungen zusammengesetzt, worunter sie auch Chinolin isolieren konnten.

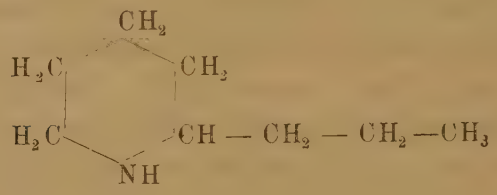
Die Analogie des Chinolins mit dem Pyridin ist, wie es seine durch zahlreiche Synthesen bewiesene Konstitutionsformel zeigt, als sicher anzusehen. Es ist daher zu erwarten, dass zahlreiche Reaktionen der Pyridinabkömmlinge sich auch bei den Chinolinverbindungen wiederfinden werden. Zu den wichtigsten Reaktionen der Pyridinreihe gehören die Kondensationen, welche zwischen α-substituierten Pyridinen und Aldehyden stattfinden, und die in dieser Gruppe zu wichtigen Verbindungen geführt haben.

In erster Linie ist hier die Darstellung des α-Allylpyridins zu erwähnen, welches Ladenburg[1]) durch Erhitzen von α-Picolin und Paraldehyd auf 250° erhielt. Die Reaktion verlief hierbei in folgender Weise:



[1]) Ber. 19, 439, 2578.

Dieses α-Allylpyridin ist wichtig geworden bei der Ladenburg'schen Synthese des Coniins. Dieses wurde nämlich bei der Reduktion des α-Allylpyridins mit Natrium und absolutem Alkohol erhalten:



Dasselbe ergab durch Weinsäure gespalten das d-Coniin, wodurch zum ersten Male die vollständige Synthese eines Alkaloïds ausgeführt war.

An diese Arbeit schliessen sich eine grosse Reihe von Untersuchungen Ladenburgs und seiner Schüler an, welche je nach den Bedingungen, unter welchen sie ausgeführt wurden, sowohl ungesättigte Basen ergaben, als auch aldolartige Kondensationsprodukte entstehen liessen, für welche Ladenburg die Bezeichnung „Alkin" einführte.

So erhielt Ladenburg durch Kondensation von α-Picolin mit Formaldehyd α-Picolylalkin: $C_5H_4NCH_2CH_2OH$ und aus α-Picolin und Acetaldehyd das α-Picolylmethylalkin: $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Diese Basen ergaben durch Wasserabspaltung Vinyl- und Allylpyridin.

Baurath[1]) kondensierte α-Picolin mit Benzaldehyd durch Erhitzen mit Chlorzink auf 220—225° und erhielt das α-Styrylpyridin, welches er α-Stilbazol nannte:

[1]) Ber. 21, 818. Inaug.-Diss. Kiel 1888.

$$C_5H_4N - CH = CH \cdot C_6H_5.$$

Dasselbe ergab durch Natrium und Alkohol reduziert das α-Stilbazolin.

Plath[1]) liess auf Collidin Benzaldehyd einwirken und stellte das β'-Aethyl-α-Stilbazol dar:

$$C_2H_5 \cdot C_5H_3N - CH = CH \cdot C_6H_5.$$

Butter[2]) erhielt aus Salicylaldehyd und α-Picolin das Oxy-α-Stilbazol:

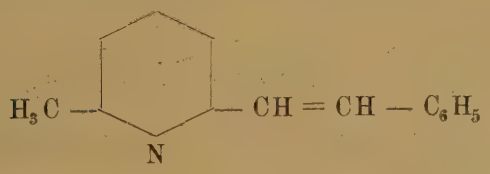
$$C_5H_4N - CH = CH \cdot C_6H_4(OH).$$

Bachér[3]) gelangte zum Methyl-α-Stilbazol durch Kondensation von α-γ-Lutidin mit Benzaldehyd:

$$CH_3 \cdot C_5H_3N - CH = CH \cdot C_6H_5.$$

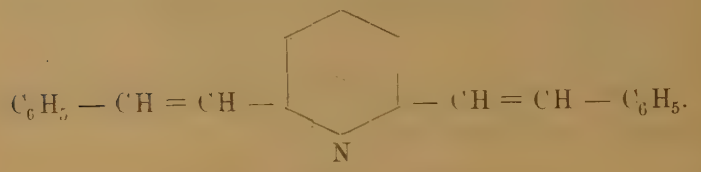
Schuster[4]) erhielt bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf α-α'-Dimethylpyridin 2 Reaktionsprodukte, je nach der Menge Aldehyd, die er anwandte:

1. Das Benzyliden-α-α'-Dimethylpyridin:



[1]) Ber. 21, 3086.
[2]) Ber. 23, 2697.
[3]) Ber. 21, 3072.
[4]) Ber. 25, 2398; Inaug.-Diss. Breslau 1892.

2. Das Dibenzyliden-α-α'-Dimethylpyridin:



Roth[1]) gelang es, das Aldol der Baurath'schen Base darzustellen, indem er α-Picolin und Benzaldehyd unter Zusatz von Wasser auf 135° erhitzte.

Dehnel[2]) kondensierte α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd und erhielt in beiden Fällen ungesättigte Verbindungen, nämlich das α'-Phenyl-α-Stilbazol:

$$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$$

und das α'-Phenyl-α-o-Oxystilbazol:

$$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4(OH.)$$

Backe[3]) erhielt bei der Kondensation von Cuminol mit α-Picolin ein aldolartiges Produkt, das p-Isopropyl-Phenyl-α-Picolylalkin:

$$C_5H_4N \cdot CH_2 — CH(OH) — C_6H_4 \cdot C_3H_7.$$

Bei stärkerem Erhitzen erhielt er das ungesättigte Isopropyl-α-Stilbazol:

$$C_5H_4N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4C_3H_7.$$

---

[1]) Inaug.-Diss. Berlau 1900.

[2]) Ber. 33, 3494. Inaug.-Diss. Breslau 1901.

[3]) Ber. 34, 1893. Inaug.-Diss. Breslau 1901.

Castner[1]) gelangte durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aldehydcollidin zum o-Nitro-Phenyl-β'-Aethyl-α-Picolylalkin:

$$C_2H_5 \cdot C_5H_3N — CH_2 — CH(OH)C_6H_4(NO_2)$$

Bach[2]) kondensierte Aldehydcollidin mit Piperonal, m- und p-Nitrobenzaldehyd, wobei er das Methylendioxy-β'-Aethyl-α-Stilbazol und das m- und p-Nitro-β'-Aethyl-α-Stilbazol erhielt. Ebenso stellte er aus Aldehydcollidin und p-Nitrobenzaldehyd unter Wasserzusatz das p-Nitrophenyl-β'-Aethyl-α-Picolylalkin dar.

Thorausch[3]) kondensierte α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit o- und m-Nitrobenzaldehyd, wobei er in beiden Fällen das Stilbazol erhielt. Auch ein aldolartiges Kondensationsprodukt erhielt er zwischen α'-Phenyl-α-Methylpyridin und o-Nitrobenzaldehyd.

Knick[4]) stellte das p-Nitrophenyl-α-Picolylalkin aus α-Picolin und p-Nitrobenzaldehyd unter Wasserzusatz dar.

In gleicher Weise wurden auch eine Anzahl analoger Kondensationen bei substituierten Chinolinen mit Aldehyden ausgeführt.

Jacobsen und Reimer[5]) gelangten durch Kondensation von Chinaldin mit Benzaldehyd zum Benzyliden-Chinaldin:

---

[1]) Ber. 34, 1897. Inaug.-Diss. Breslau 1901.

[2]) Ber. 34, 2223. Inaug.-Diss. Breslau 1901.

[3]) Ber. 35, 415. Inaug.-Diss. Breslau 1902.

[4]) Ber. 35, 1162.

[5]) Ber. 16, 1086, 2606. Siehe auch: Wallach u. Wüsten. Ber. 16, 2007.

$$C_9H_6NCH_3 + C_6H_5CHO = C_9H_6NCH = CH \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Brunner[1]) kondensierte Isobutylaldehyd mit Chinaldin. Die Vereinigung ging ohne Wasseraustritt vor sich, so dass also eine Aldolkondensation vorlag.

Eisele[2]) erhielt bei der Einwirkung von Paraldehyd auf Chinaldin das α-Allylchinolin:

$$C_9H_6N — CH = CH — CH_3$$

neben einer aldolartigen Verbindung:

$$C_9H_6NCH_2CH(OH)CH_3.$$

v. Miller und Kinkelin[3]) kondensierten Chinaldin mit p-Chinaldinaldehyd. Der entstandene Körper hat die Formel:

$$C_9H_6NCH = CHC_9H_5NCH_3$$

Bulach[4]) stellte durch Einwirkung von p-Nitrobenzaldehyd auf Chinaldin das p-Nitrobenzyliden-Chinaldin dar:

$$C_9H_6N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4(NO_2).$$

Methner[5]) liess Formaldehyd auf Chinaldin unter Wasserzusatz einwirken und erhielt das Chinaldylalkin, woraus er durch Wasserentziehung das α-Vinyl-Chinolin darstellte.

Durch Kondensation von Furfurol mit Chinaldin gewann Srpek[6]) ein ungesättigtes Reaktionsprodukt.

---

[1]) Ber. 20, 2041.
[2]) Ber. 20, 2043.
[3]) Ber. 18, 3234.
[4]) Ber. 20, 2046.
[5]) Ber. 27, 2689. Inaug.-Diss. Breslau 1895.
[6]) Ber. 20, 2044.

Analog verhielt sich in der Chinolinreihe — im Gegensatze zu den Pyridinverbindungen[1]) — auch das γ-Methylchinolin, das Lepidin. Dieses wurde kondensiert: von Doebner und Miller[2]) mit Benzaldehyd, von Miller und Spady[3]) mit Chloral, von Heymann und Koenigs[4]) mit o- und p-Oxybenzaldehyd und m-Nitrobenzaldehyd.

Hier schliessen sich meine experimentellen Untersuchungen an, bei denen ich Chinaldin und Anisaldehyd verwendete. Da dieser Aldehyd bisher auch in der Pyridinreihe kaum zu Kondensationen benutzt worden ist, so habe ich auch das Verhalten desselben Pyridinderivaten gegenüber untersucht, so dass der experimentelle Teil meiner Arbeit folgende Abschnitte enthält:

1. Kondensation von Chinaldin mit Anisaldehyd.
2. Kondensation von α-Picolin mit Anisaldehyd.
3. Kondensation von Aldehydcollidin mit Anisaldehyd.

---

[1]) Nach Niederschrift dieser Arbeit berichtet Königs (Ber. 35, 1349) über gelegentliche Kondensationen von Formaldehyd mit γ-methylierten Pyridinderivaten.

[2]) Ber. 18, 1648.

[3]) Ber. 18, 3405.

[4]) Ber. 21, 1425.

Experimenteller Teil.

I.

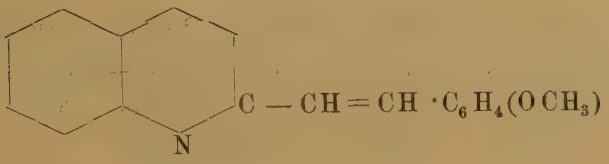
Das Anisyliden-Chinaldin.

10 gr Chinaldin (von Kahlbaum, Berlin) wurden mit 8 gr Anisaldehyd und einer Spur Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre 10 Stunden lang auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete ein festes, braunes Harz, das abgespaltene Wasser war im Rohre sichtbar; beim Oeffnen war kein Druck bemerkbar. Nach dem Zerschlagen der Röhre wurden die Harzstücke zerkleinert und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei sie sich vollständig auflösten. Die Lösung des salzsauren Salzes wurde zur Entfernung des unverbrauchten Aldehyds mit Aether ausgeschüttelt und darauf auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten fiel das salzsaure Salz in gelben Nadeln aus.

Zur Abscheidung der Base wurde das salzsaure Salz in Wasser gelöst und die Lösung mit festem Kali versetzt, worauf sich die Base in graugrünen Flocken abschied. Dieselben wurden abgesaugt und mehrere Male mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wurde die Base in Alkohol gelöst und die Lösung abfiltriert. Beim Erkalten fiel die Base in weissen, glänzenden Blättchen aus. Sie ist in

Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aceton löslich. Die Ausbeute ist sehr gut, fast quantitativ.

Die entstandene Base hat folgende Formel:



Analyse der Base:

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde 2 mal aus Alkohol umkrystallisiert und im Exsiccator getrocknet; die Base ist ziemlich hygroskopisch.

Schmp.: 126°.

0,4235 gr Substanz ergaben:

1,2828 gr CO_2

0,2125 gr H_2O

0,3369 gr Substanz ergaben:

16,9 ccm Stickstoff bei 752 mm Druck und 20° C.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}ON$	
Mol.-Gew. = 261	
C = 82,75 %	82,6 %
H = 5,74 %	5,61 %
N = 5,4 %	5,71 %

II.

Salze des Anisyliden-Chinaldins.

Das salzsaure Salz.

$C_{18}H_{15}ONHCl.$

Mol. Gew. = 297,5.

Dasselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt; es fiel beim Erkalten in goldgelben, feinen, verfilzten Nadeln aus. Schmp.: 208°.

Analyse des bei 60° getrockneten Salzes:

0,3760 gr Substanz ergaben:

1,0025 gr CO_2

0,1785 gr H_2O

Für obige Formel

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,6 %	72,72 %
H = 5,4 %	5,31 %

Das Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}ONHCl)_2PtCl_4.$

Mol.-Gew. = 931,6.

Das Platindoppelsalz fällt aus, wenn man zur Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid setzt. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Aceton sowie in heisser verdünnter Salzsäure unlöslich. Da kein Krystallisationsmittel für dieses Salz aufgefunden wurde, so wurde es aus reinen Materialien dargestellt und mehrere Male mit heissem Wasser gewaschen. Die Analyse ergab die Reinheit des Salzes, welches bei 254° schmilzt.

Analyse: Platinbestimmung:

0,1165 gr Substanz ergaben:

0,0240 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 20,8 %	20,6 %

Das Golddoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}ONHCl)Au\ Cl_3$

Mol.-Gew. = 601,2.

Dasselbe wurde beim Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes als gelber Niederschlag erhalten. Es wurde aus sehr viel heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, da es in allen andern Lösungsmitteln unlöslich ist. Es schmilzt bei 199° nachdem es sich vorher gebräunt hat.

Analyse: Goldbestimmung:

0,1033 gr Substanz ergaben:

0,0341 gr Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 32,8 %	33,0 %

Das Pikrat

wurde durch Zusammenbringen der Base und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung als gelber Niederschlag gefällt. Derselbe bildet nach dem Umkrystallisieren aus Aceton gelbe Krystallnadeln. Es gelang mir aber nicht, dieselben analysenrein zu erhalten.

III.

Reduktion des Anisyliden-Chinaldins.

Nach Ladenburgs bewährter Methode wurde die Base mit Natrium und absolutem Alkohol reduziert.

10 gr reine Base wurden in absolutem Alkohol in einem grossen Rundkolben mit langem Rückflusskühler gelöst und langsam 30 gr Natrium zugesetzt, wobei zugleich der Kolben auf einem Wasserbade erhitzt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt, wobei der grösste Teil der reduzierten Base sich in gelblichen Flocken abschied, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Vom Filtrat wurde der Alkohol abdestilliert, wobei sich der Rest der Base abschied. Beide Niederschläge wurden vereinigt und einmal aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die Base fällt beim Erkalten in schönen, langen, weissen Nadeln von seidenartigem Glanze aus. Schmp. 71°.

Formel: $C_{18}H_{21}ON$.

Mol.-Gew. = 267.

Analyse:

0,3025 gr Substanz ergaben:

0,8954 gr CO_2

0,2162 gr H_2O

0,4307 gr Substanz ergaben:

20,8 ccm Stickstoff bei 750 mm Druck und 16° C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,89 %	80,81 %
H = 7,86 %	8,00 %
N = 5,24 %	5,59 %

IV.

Salze der reduzierten Base.

Das salzsaure Salz.

$C_{18}H_{21}ONHCl.$

Mol.-Gew. = 303,5.

Die Base wurde in viel heisser Salzsäure gelöst. Beim Erkalten fiel das salzsaure Salz in schönen, federförmigen, gelblichen Krystallen aus; es war vollständig analysenrein.

Schmp. 218°.

Analyse:

0,4232 gr Substanz ergaben:

1,1024 gr CO_2

0,2785 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,17 %	71,05 %
H = 7,24 %	7,36 %

Gold- und Platinsalz

fielen beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Gold- resp. Platinchlorid als gelbe Niederschläge aus, dieselben zersetzen sich indessen beim Umkrystallisieren und konnten deshalb nicht analysiert werden.

V.

Die Benzoylverbindung der reduzierten Base.

$C_{25}H_{25}O_2N.$

Mol.-Gew. = 371.

2 gr reduzierte Base wurden in Chloroform gelöst, Natronlauge und die berechnete Menge Benzoylchlorid zu-

gesetzt und im Scheidetrichter geschüttelt. Darauf wurden die Schichten getrennt und das Chloroform im Vacuumexsiccator abgedunstet. Es hinterblieb ein Krystallkuchen, welcher aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde; beim Erkalten fiel die Base in feinen, weissen Nadeln aus.

Schmp. 97°.

Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz:

0,4285 gr Substanz ergaben:

1,2610 gr CO_2

0,2705 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,22 %	80,27 %
H = 6,96 %	7,06 %

0,3871 gr Substanz ergaben:

13,8 ccm Stickstoff bei 756 mm Druck und 18° C.

Berechnet;	Gefunden:
N = 3,77 %	4,12 %

VI.

Das p-Methoxy-α-Stilbazol.

Die Einwirkung von Anisaldehyd auf α-Picolin ist schon von Schuftan[1]) untersucht worden. Derselbe erhielt eine Base, die bei 97° schmolz; da indessen die Ausbeute sehr gering war, so konnte er nur das Platinsalz analysieren. Auf Grund dieser Analyse stellte er für die neue Base die Formel:

[1]) Ber. 23, 2716.

$$C_5H_4N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4(OCH_3)$$

auf und nannte sie: Anisilidenpyridylalkin.

Da ich bei der Einwirknng von Anisaldehyd auf Chinaldin überaus gute Ausbeuten erhalten hatte, so hielt ich es nicht für unrichtig, die Schuttan'schen Versuche zu wiederholen und seine Angaben mit grösseren Materialmengen zu ergänzen resp. zu berichtigen.

Ich erhitzte 10 gr α-Picolin und 14 g Anisaldehyd unter Zusatz von etwas Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre 10 Stunden lang auf 180—190°. Bei der weiteren Verarbeitung des Röhreninhaltes zeigte es sich jedoch, dass der Anisaldehyd fast gar nicht auf das Picolin eingewirkt hatte. Erst bei 36stündigem Erhitzen erhielt ich eine etwas bessere Ausbeute: aus 25 gr α-Picolin und 40 gr Anisaldehyd erhielt ich 2 gr reine Base. Die Ausbeute war also auch recht schlecht, aber immerhin doch genügend, um die Base näher zu untersuchen.

Zur Gewinnung der Base wurde folgendermassen verfahren: der Röhreninhalt, der aus einem dicken, braunen Oel bestand, wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten fiel das salzsaure Salz in feinen, gelben Nadeln aus, die in Wasssr sehr leicht löslich sind. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wurde die Base durch Kalilauge abgeschieden, wobei ein allzugrosser Ueberschuss von KOH vermieden wurde, da sich die Base dadurch sehr leicht zersetzte. Dieselbe fiel in braunen Flocken aus, welche in Alkohol gelöst wurden. Da die Base in Alkohol sowie in allen anderen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich ist, so wurde zu der alkoholischen Lösung Wasser zugesetzt bis

eine Trübnng entstand, welche durch einige Tropfen Alkohol wieder beseitigt wurde. Indem nun der Alkohol langsam verdunstete, schied sich die Base, die in Wasser unlöslich ist, im Laufe von 2 Tagen in silberweissen, glänzenden Blättchen ab. Auf dieselbe Weise wurde sie noch 2 mal umkrystallisiert, worauf sie analysenrein war.

Schmp. 75°.

Formel: $C_{14}H_{13}ON$

Mol.-Gew.: 211

Analyse: 0,4571 gr Substanz ergaben

1,3305 gr CO_2

0,2445 gr H_2O

0,4020 gr Substanz ergaben

24,6 ccm Stickstoff bei 756 mm Druck und 20° C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,62 %	79,40 %
H = 6,16 %	6,01 %
N = 6,63 %	7,01 %

VII.

Salze des p-Methoxy-α-Stilbazols.

Das salzsaure Salz.

$C_{14}H_{13}ONHCl$

Mol.-Gew. 247,5.

Das salzsaure Salz wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus wenig heissem Wasser gereinigt. Es fällt beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln und schmilzt zwischen 200 und 201°.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes:

0,2733 gr Substanz ergaben:

0,1558 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,3 %	14,1 %

Das Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}ONHCl)AuCl_3$.

Mol.-Gew.: 551,2.

Die Lösung des salzsauren Salzes wird mit Goldchlorid versetzt, worauf das Goldsalz in orangefarbenen Flocken ausfällt. Dasselbe wird noch mehrere male aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert.

Schmp. 178°.

Analyse: 0,3510 gr Substanz ergaben:

0,1253 gr Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 35,8 %	35,7 %

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}ONHCl)_2PtCl_4$

Mol.-Gew.: 831,6.

Das Platinsalz fällt beim Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure ist es analysenrein. Es fängt bei 225° zu sintern an und ist bei 230° geschmolzen.

Analyse: 0,3720 gr Substanz ergaben:
0,0875 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,41 %	23,53 %

Schuftan giebt für seine Base den Schmelzpunkt 97° sowie für sein Platinsalz den Schmelzpunkt 184° an und nimmt auf Grund der Analyse des Platinsalzes an, dass die beiden Körper unter Wasseraustritt mit einander reagiert haben. Dasselbe habe auch ich durch Analyse der Base und dreier Salze konstatieren können, habe aber als Schmelzpunkt für meine Base 75°, für mein Platinsalz 230° gefunden. Bei der geringen Menge Substanz, die Schuftan unter den Händen gehabt hat, ist es leicht möglich gewesen, dass dieselbe nicht ganz rein war, und ich glaube, dass seine Angaben nach den meinigen zu corrigieren sind.

VIII.

Reduktion des p-Methoxy-α-Stilbazols.

Im einem geräumigen Rundkolben mit langem Rückflusskühler wurden 20 gr Natrium auf dem Wasserbade erhitzt. 3,5 gr reine Base wurden in kochendem, absolutem Alkohol gelöst und die Lösung auf das erhitzte Natrium gegossen, worauf sofort eine heftige Reaktion begann. Sobald diese nachliess, wurde siedender Alkohol nachgegossen, bis das Natrium verschwunden war. Der Kolbeninhalt wurde nun mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestilliert. Auf der zurückbleibenden Flüssigkeit schwamm die Base als gelbliches Oel, welches mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein schmieriges,

gelbes Oel, welches ich wegen der geringen Menge nicht destillieren konnte. Ich begnügte mich daher, Salze der Base darzustellen.

IX.

Salze der reduzierten Base.

Das salzsaure Salz.

Die Base wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei sie sich vollständig löste. Beim Erkalten fiel das salzsaure Salz in weissen Nadeln aus, welche noch 2 mal umkrystallisiert wurden.

Schmp. 173°.

Formel: $C_{14}H_{21}NOHCl$.

Mol.-Gew. = 255,5.

Analyse: 0,1907 gr Substanz ergaben:

0,4583 gr CO_2

0,1492 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,75 %	65,55 %
H = 8,61 %	8,75 %

Das Gold-, Platin- und Quecksilbersalz fielen als schmierige Oele aus und konnten deshalb nicht näher untersucht werden.

X.

Darstellung des Aldehydcollidins.

Das als Ausgangsmaterial für meine Kondensationsversuche mit Anisaldehyd genommene Aldehydcollidin wurde in folgender Weise dargestellt:

Molekulare Mengen von Aldehydammoniak und Paraldehyd wurden im zugeschmolzenen Rohre unter Zusatz von etwas Chlorzink 10 Stunden lang auf 160—180° erhitzt. Das Reaktionsproduckt wird mit Aether aufgenommen, derselbe wird von den Schmieren abfiltriert und mit Salzsäure versetzt, worauf das salzsaure Salz in Lösung geht. Dieselbe wurde vom Aether getrennt und auf dem Wasserbade stark eingeengt, um die letzten Spuren von den Kohlenwasserstoffen, die sich etwa nicht im Aether gelöst hatten, zu entfernen. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wurde nun die Base durch Kali abgeschieden und mit gespanntem Wasserdampf überdestilliert, wobei sie farblos überging. Nun wurde sie wieder mit Aether aufgenommen, mit Kali getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei zunächst der Aether wiedergewonnen wurde. Alles bis 165° übergehende wurde vernachlässigt, die von 165 bis 200° siedende Fraktion enthält alles Collidin, welches man aus derselben nach mehrmaligem Fraktionieren von 174—180° siedend erhält.

XI.

Das p-Methoxy-β'-Aethyl-α-Stilbazol.

10 gr Collidin und 12 gr Anisaldehyd wurden unter Zusatz von etwas Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre

10 Stunden lang auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck bemerkbar, der Inhalt bestand aus einem dicken, braunen Oele, das abgespaltene Wasser war sichtbar. Der Röhreninhalt wurde mit heisser Salzsäure ausgekocht und von den Schmieren, die sich gebildet hatten, abfiltriert. Beim Erkalten fiel eine geringe Menge des salzsauren Salzes in feinen, gelben Nadeln aus. Da aber die Menge zur Analyse nicht genügte, so wurde nur das Gold- und Platinsalz untersucht.

Das Goldsalz.

$(C_{16}H_{17}ONHCl)AuCl_3$

Mol.-Gew.: 579,1.

Das Goldsalz fiel auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes als orangefarbener Niederschlag aus, welcher mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es sintert bei 132° und ist bei 137° geschmolzen.

Analyse: 0,2301 gr Substanz ergaben:

0,0780 gr Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 34,07 %	34,2 %

Das Platindoppelsalz.

$(C_{16}H_{17}ONHCl)_2PtCl_4$

Mol.-Gew.: 887,6.

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes als gelber Niederschlag aus.

Es wird aus heissem Alkohol umkrystallisiert und fällt in feinen, gelben Nadeln.

Schmp. 201°.

Analyse: 0,1925 gr Substanz ergaben:

0,0418 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,92 %	21,72 %

Lebenslauf.

Ich, Oswald Bialon, evangelischer Confession, wurde am 12. Mai 1878 zu Nikolai, Kreis Pless O/S., geboren. Ich besuchte die Elementarschulen zu Beuthen O/S. und Pless O/S. und trat Ostern 1889 in die Fürstenschule zu Pless ein, die ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich studierte zunächst an hiesiger Universität 2 Semester klassische Philologie und seit Ostern 1899 Chemie. Das Verbandsexamen bestand ich am 19. Oktober 1900, das Examen rigorosum am 18. Juni 1902.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, L. Cohn, Ebbinghaus, Foerster, Freudenthal, Herz, Hintze, Heydweiller, Hoffmann, Kroll, Ladenburg, O. E. Meyer, Milch, Scholtz, Zacher.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die metallische Natur des Ammoniums wird durch das Verhalten seines Amalgams bewiesen.
2. Gelber und roter Phosphor sind polymer.
3. Die Unterscheidung von Krystall- und Konstitutionswasser bei den Zeolithen ist nicht durchführbar.